

УДК 53.043:543.429.3+53.023

## ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ВЕСОВЫЕ ФУНКЦИИ В СЕЛЕКТИВНОЙ ПО ГЛУБИНЕ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КОНВЕРСИОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

*Е.Н. Дулов, А.А. Ачкеев, Н.Г. Ивойлов, Д.М. Хрипунцов*

### Аннотация

Предложена простая аналитическая аппроксимация для весовых функций конверсионных электронов, задаваемая единственным числовым параметром. Демонстрируется применение этой аппроксимации в мессбауэровском эксперименте. Полученный результат может быть использован в других областях, связанных со спектроскопией низкоэнергетических электронов.

**Ключевые слова:** мессбауэровская спектроскопия, весовые функции, селективная по глубине мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов.

### Введение

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ) – это распространенный и, иногда, незаменимый метод исследования, позволяющий определять фазовый состав и микроструктуру приповерхностной области толщиной до сотен нанометров. Превосходная чувствительность МСКЭ, дающая возможность получать отклик от одного атомного слоя, сочетается с возможностью извлечения селективной по глубине информации [1–3]. Конечная толщина зондируемого в МСКЭ приповерхностного слоя обусловлена конечным пробегом электронов в веществе. Кроме того, электроны непрерывно тормозятся при прохождении вещества, удельные потери на единицу длины пути хорошо описываются формулой Бете [4–6]. За счет непрерывного торможения средняя энергия выходящего на поверхность и регистрируемого детектором электрона конверсии будет зависеть от глубины, на которой он рожден. Это соответствие составляет основу метода селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (СГМСКЭ) [2, 6, 7].

Для полного описания случайного процесса движения и потерь энергии электрона в веществе вводятся весовые функции  $T(x, E)$ , имеющие смысл двумерной плотности вероятности [6]. Вероятность того, что зарегистрированный в интервале энергий  $(E, E + dE)$  электрон был рожден в слое  $(x, x + dx)$ , будет равна  $T(x, E) dE dx$ . Интегрирование по  $E$  или  $x$  даст плотность вероятности  $T_E(x)$  регистрации электрона, рожденного на глубине  $x$ , или спектр выходящих из образца электронов  $T_x(E)$  соответственно. Несмотря на большое количество экспериментальных работ, в которых встречаются прямые измерения весовых функций [1, 6], до настоящего времени отсутствует простое аналитическое выражение для  $T(x, E)$ . Существующие аппроксимации [6] либо содержат большое количество параметров, либо лишь пригодны для узкого диапазона энергий и/или глубин, либо подразумевают конкретный материал образца. Распространенным методом получения весовых функций стало моделирование методом Монте-Карло процесса выхода электронов конверсии из образца [8]. Однако метод Монте-Карло

для получения весовых функций с достаточной статистической точностью требует значительного времени, и его необходимо выполнять заново при смене условий эксперимента. Кроме того, полученные результаты малоприспособлены для анализа и наглядной демонстрации основных закономерностей СГМСКЭ. Следует отметить, что частично задача нахождения простых приближенных выражений для весовых функций решена. Так, например, в работе [9] приводится приближенная формула для  $T_E(x)$ , полностью заданная двумя числовыми параметрами.

Целью настоящей работы является получение и экспериментальная проверка простой аналитической аппроксимации весовых функций для практически важного в СГМСКЭ на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  диапазона энергий 1–20 кэВ и глубин 0–1 мкм.

### 1. Аппроксимация весовых функций

В настоящей работе используется упрощенное модельное представление о движении электронов в образце, схожее с моделью в работе [10]. Электроны принимаются нерелятивистскими классическими частицами (энергия 1 кэВ соответствует длине волны де-Бройля для электрона в доли ангстрем), проходящими между процессами рассеяния фиксированное расстояние и непрерывно тормозящимися согласно формуле Бете:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{2\pi Z^2 n}{E} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left( \frac{1.18E}{I} \right), \quad (1)$$

где  $I \approx 10Z$  – усредненный ионизационный потенциал,  $Z$  – зарядовое число атомов среды,  $n$  – объемная концентрация электронов,  $E$  – энергия электронов,  $r$  – длина пройденного электроном пути.

Рассеяние электронов считаем изотропным. Хотя это приближение и является довольно грубым для однократного рассеяния [11], многократное анизотропное рассеяние можно свести к однократному изотропному.

В формуле (1) логарифм аппроксимируем константой, что позволяет получить аналитическое выражение, связывающее пробег  $r$  и потери энергии электрона:

$$r = \int_{E_0}^E \frac{dE}{(dE/dr)} = \frac{E_0^2 - E^2}{K}, \quad (2)$$

где  $E_0$  – начальная энергия электрона,  $K$  – размерная комбинация величин в (1), не зависящая от  $E$ .

Образец рассмотрим как полубесконечную среду. По нормали к поверхности образца расположим ось  $x$  так, чтобы начало координат совпало с границей образца, а положительным значениям  $x$  будет соответствовать внутренняя область образца.

При решении задачи интересны только перемещения электрона по направлению оси  $x$ . В случае изотропного рассеяния электрона, имеющего длину свободного пробега  $l$ , можно показать, что проекции  $\vec{l}$  на ось  $x$  образуют случайные величины, равномерно распределенные в интервале  $[-l, +l]$ . Дисперсия случайной величины смещения по оси  $x$  будет равна  $l^2/3$ . Если бы движение электрона в рамках настоящей модели рассматривалось в бесконечной среде, то согласно центральной предельной теореме теории вероятностей спустя  $n$  рассеяний вероятность обнаружить электрон на расстоянии  $x$  от точки его рождения описывалась бы нормальным распределением

$$P_0(x|E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} \exp \left( -\frac{x^2}{2D} \right), \quad (3)$$

где  $D = nl^2/3$ . Здесь условная вероятность  $P_0(x|E)$  – вероятность обнаружить электрон на расстоянии  $x$  при условии, что его энергия равна  $E$ . Энергия  $E$  и число рассеяний связаны взаимнооднозначно соотношением (2) с учетом того, что  $r = nl = 3D/l$ . Тогда

$$P_0(x|E) = \sqrt{\frac{3K}{2\pi l(E_0^2 - E^2)}} \exp\left(-\frac{3Kx^2}{2l(E_0^2 - E^2)}\right). \quad (4)$$

Наличие границы, пересекая которую электрон покидает образец, каким-то образом изменит распределение (3), поскольку исключается возможность электрону вернуться в образец, если он его покинул. Будем описывать это изменение следующим образом:

$$P(x|E) = f(x, E) \cdot P_0(x|E), \quad (5)$$

где  $P(x|E)$  – условная вероятность электрону оказаться на границе полубесконечной среды и выйти из образца,  $f(x, E)$  – некоторая функция, отражающая наличие границы.

Для нахождения весовой функции, то есть совместной вероятности  $T(x, E)$ , кроме условной вероятности (3), необходимо также знать  $T_x(E)$ . Тогда

$$T(x, E) = P(x|E) \cdot T_x(E). \quad (6)$$

Вид  $T_x(E)$  нами установлен эмпирическим путем, подбором функции, наилучшим образом аппроксимирующей известные литературные данные [1, 3, 6]. Предлагается следующее выражение, описывающее спектр испускаемых плоским образцом электронов:

$$T_x(E) = \frac{E/E_0}{(E_0^2 - E^2)^{1/2}}. \quad (7)$$

Вид функции  $f(x, E)$  определен следующим образом. Весовые функции моделировались численно методом Монте-Карло по предложенной упрощенной модели, но без использования приближений для выражения (1). При моделировании принималось, что вероятность рождения электронов не зависит от  $x$ , поскольку толщина слоя половинного ослабления для гамма-квантов превышает максимальный пробег соответствующих электронов по крайней мере на порядок. Длина свободного пробега электрона  $l$  была выбрана равной 2.7 нм из сопоставления получаемого результата с весовыми функциями, представленными в [6, 12–14]. Общее число смоделированных событий выхода электронов из образца составило около  $10^8$ . Функция  $f(x, E)$  подбиралась эмпирически, из условия наилучшего описания (критерий метода наименьших квадратов  $\chi^2$ ) выражением (5) результатов численного моделирования, полученных методом Монте-Карло. Кроме этого использовались соображения, что она должна быть безразмерной величиной и должна приводить к выполнению условия нормировки  $T(x, E)$ . С учетом указанных условий было получено выражение

$$f(x, E) = \sqrt{\frac{3K}{2l}} \sqrt{\pi} \frac{2x}{\sqrt{E_0^2 - E^2}}. \quad (8)$$

В итоге, комбинируя (4), (7) и (8), придем к весовым функциям вида

$$T(x, E) = \frac{6K}{2l} \frac{x(E/E_0)}{(E_0^2 - E^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3K}{2l} \frac{x^2}{(E_0^2 - E^2)}\right). \quad (9)$$

В выражении (9) удобно выделить безразмерные величины. Введем обозначения

$$\varepsilon = \frac{E}{E_0}, \quad \chi = \frac{x}{E_0} \sqrt{\frac{3K}{2l}} = \frac{x}{x_0}, \quad x_0 = E_0 \sqrt{\frac{2l}{3K}} = \sqrt{\frac{2}{3}} l r_{\max}, \quad (10)$$

где  $r_{\max}$  – максимальная глубина, с которой может выйти электрон с начальной энергией  $E_0$ , или длина его траектории до полной остановки в веществе. Для случая железа и К-конверсионных электронов  $r_{\max} \approx 400$  нм (по данным [3]),  $x_0 \approx 27$  нм. Здесь  $x_0$  – это единственный параметр, который необходимо подбирать, согласуя модель и эксперимент. Его также можно оценить, опираясь на данные о сечениях рассеяния электронов [11].

В безразмерных переменных:

$$T(\chi, \varepsilon) = \frac{1}{x_0 E_0} \tau(\chi, \varepsilon), \quad \tau(\chi, \varepsilon) = \frac{2\chi\varepsilon}{(1-\varepsilon^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\chi^2}{1-\varepsilon^2}\right). \quad (11)$$

Функция  $\tau(\chi, \varepsilon)$ , таким образом, является безразмерной весовой функцией, и далее предлагается использовать (11) вместо (9) при анализе результатов.

Найдем одномерную весовую функцию  $\tau_\varepsilon(\chi)$ , то есть вероятность того, что зарегистрированный электрон вышел с глубины  $\chi$ :

$$\tau_\varepsilon(\chi) = \int_0^1 \tau(\chi, \varepsilon) d\varepsilon = 2 \int_\chi^\infty d\left(\frac{\chi}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}\right) \exp\left(-\frac{\chi^2}{1-\varepsilon^2}\right) = \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(\chi). \quad (12)$$

Дальнейшее интегрирование (12) по  $\chi$  подтверждает выполнение условия нормировки. Отметим, что  $\tau_\varepsilon(\chi)$  хорошо аппроксимирует аналогичное эмпирическое выражение, предложенное Лильеквистом [9].

Интегрируя  $\tau(\chi, \varepsilon)$  по  $\chi$ , имеем

$$\tau_\chi(\varepsilon) = \int_0^\infty d\chi \cdot \tau(\chi, \varepsilon) = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} \frac{1}{2} \int_0^\infty d\left(\frac{\chi^2}{1-\varepsilon^2}\right) \exp\left(-\frac{\chi^2}{1-\varepsilon^2}\right) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{1-\varepsilon^2}}. \quad (13)$$

Получаем спектр электронов, выходящих со всех глубин, то есть выражение (7) в безразмерном представлении.

Интересно отметить, что для энергий от 1 кэВ логарифм в формуле Бете (1) хорошо аппроксимируется степенной функцией вида  $AE^B$ , где  $B \approx 0.2$ . Однако использование этой аппроксимации вместо замены логарифма константой не позволяет подобрать приемлемую  $f(x, E)$  и получить простой вид весовых функций.

## 2. Эксперимент

Для проверки полученной аппроксимации (9), (11) методом магнетронного распыления были синтезированы образцы, представляющие собой подложку из нержавеющей стали толщиной 0.3 мм с нанесенным сверху слоем железа толщиной в десятки нанометров. Серия экспериментальных образцов повторяет идею работ [2, 7]. Мессбауэровские спектры металлического железа ( $\alpha$ -Fe) и нержавеющей стали представляют собой зеемановский сикстет и синглет соответственно, причем линия синглета слабо перекрывается с линиями сикстета. Такой случай наиболее выгоден для анализа из-за минимальной корреляции ошибок в определении доли фаз. Кроме того, плотность и среднее зарядовое число атомов железа и нержавеющей стали близки, а значит, с точки зрения потерь энергии и рассеяния электронов эти два материала идентичны.

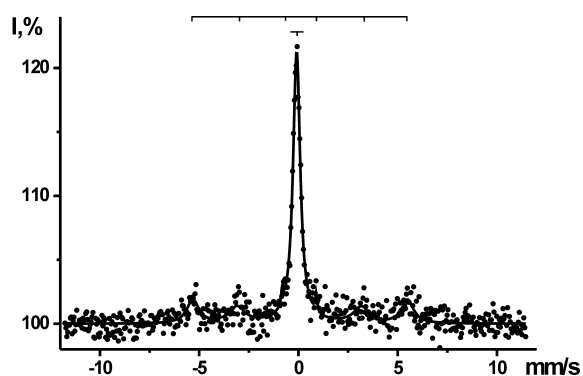


Рис. 1. Мессбауэровский спектр образца с временем напыления 1 мин

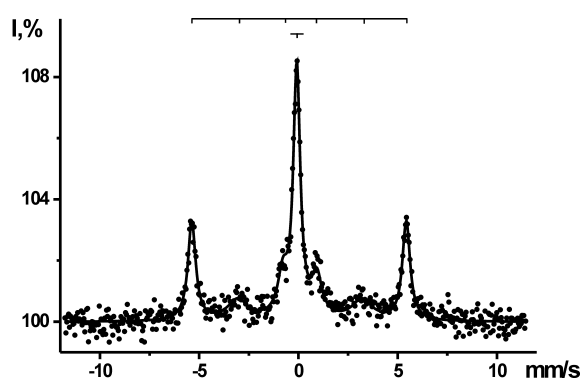


Рис. 2. Мессбауэровский спектр образца с временем напыления 2 мин

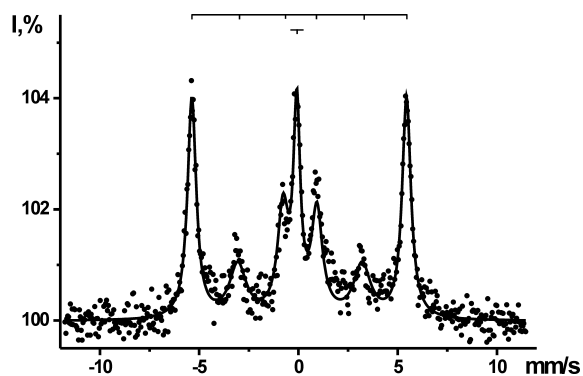


Рис. 3. Мессбауэровский спектр образца с временем напыления 4 мин

Мессбауэровские спектры на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  регистрировались стандартным мессбауэровским спектрометром с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в хромовой матрице.

Полученные спектры, различающиеся временем напыления слоев железа, показаны на рис. 1–4. Начиная с образца с временем напыления 2 мин намагниченность слоя железа ориентируется по нормали к плоскости образца. Связано это, по-видимому, с механическими напряжениями в зоне интерфейса «подложка – слой» и с вызванной этими напряжениями магнитострикционной анизотропией.

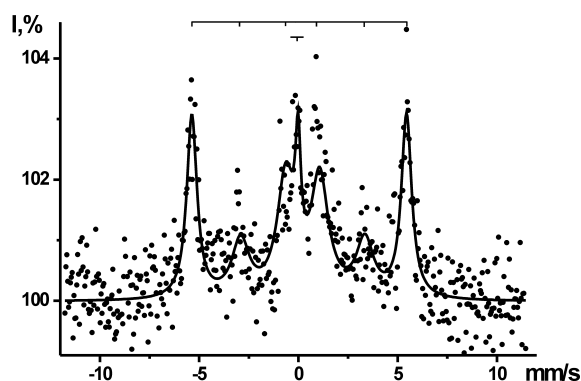
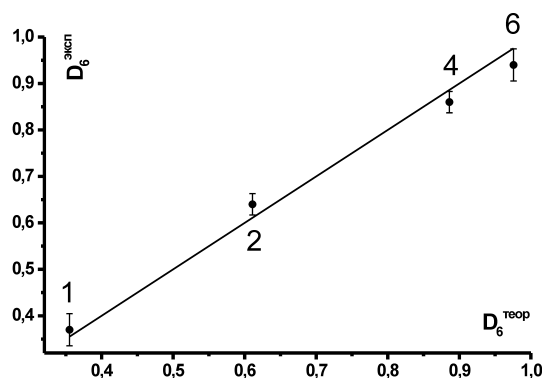


Рис. 4. Мессбауэровский спектр образца с временем напыления 6 мин

Рис. 5. Сравнение теоретической и экспериментальной долей площади сикстета  $D_6$ . Числа над точками показывают время напыления слоя железа в минутах. Доверительные интервалы указаны для 95%-ной вероятности

Долю площади под спектром, относящуюся к слою железа, можно оценить с помощью весовой функции глубины (12):

$$D_6^{\text{теор}} = \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(vt/x_0), \quad (14)$$

где  $t$  — время напыления,  $v$  — скорость роста напыленного слоя.

Здесь считаем, что конверсионные электроны возникают только одного сорта — К-электроны. Для случая железа это хорошее приближение, поскольку подавляющее большинство конверсионных электронов — это К-конверсионные электроны и близкие к ним по энергии KLL и KLM оже-электроны (более 92%, [3]).

Сравнение рассчитанной доли площади (14) и полученной в эксперименте показано на рис. 5. Результат сравнения модели с экспериментом показывает хорошее количественное согласие в предположении скорости напыления пленки 6.5 нм/мин.

### 3. Выводы

Получена простая аппроксимация для весовых функций в селективной по глубине мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов. Весовые функции

предлагается записывать и рассматривать как безразмерные функции безразмерных переменных. Единственный варьируемый в модели параметр, имеющий размерность длины, может быть связан с физическими характеристиками образца и начальной энергией электрона. Справедливость полученной аппроксимации подтверждена как сравнением с известными литературными данными, так и самостоятельным экспериментом. Показано, что в соответствии с предложенной моделью в качестве длины, характеризующей размер приповерхностной зондируемой области в мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов, следует брать приближенное геометрическое среднее максимального пробега электронов и длины их свободного пробега.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007–2012 годы (гос. контракт № 16.552.11.7008).

### Summary

*E.N. Dulov, A.A. Achkeev, N.G. Ivoilov, D.M. Khripunov.* Semiempirical Weight Functions for Depth-Selective Conversion-Electron Mössbauer Spectroscopy.

A simple analytical approach for weight functions of conversion electrons with only one variable parameter is presented. The correctness of the approximation is confirmed experimentally by Mössbauer spectroscopy. The obtained results can be used in other fields of low-energy electron spectroscopy.

**Key words:** Mössbauer spectroscopy, weight functions, depth-selective conversion-electron Mössbauer spectroscopy.

### Литература

1. *Nomura K., Ujihira Y., Vertes A.* Applications of conversion electrons Mössbauer spectroscopy (CEMS) // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1996. – V. 202, No 1–2. – P. 103–199.
2. *Shigematsu T., Pfannes H.-D., Keune W.* Depth-Selective Conversion-Electron Mössbauer Spectroscopy // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V. 45, No 14. – P. 1206–1209.
3. *Seberini M., Sitek J.* Surface analysis of iron-containing samples by CEMS. An overview of the method // J. Electr. Eng. – 2008. – V. 59, No 5. – P. 234–240.
4. *Liljequist D.* A simple calculation of inelastic mean free path and stopping power for 50 eV–50 keV electrons in solids // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1983. – V. 16, No 8. – P. 1567–1582.
5. *Nagy F., Klencsár Z.* New program to estimate layer thickness from CEMS spectra // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2006. – V. 245, No 2. – P. 528–538.
6. *Белозерский Г.Н.* Мессбауэровская спектроскопия как метод исследования поверхности. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
7. *Perry L.K., Ryan D.H., Cagnon R.* Studying surfaces and thin films using Mössbauer spectroscopy // Hyperfine Interact. – 2006. – V. 170, No 1–3. – P. 131–143.
8. *Fernandez-Varea J.M., Liljequist D., Csillag S., Raty R., Salvat F.* Monte-Carlo simulation of 0.1–100keV electron and positron transport in solids using optical data and partial wave methods // Nucl. Instrum. Meth. B. – 1996. – V. 108, No 1–2. – P. 35–50.
9. *Liljequist D.* Escape probability of low-energy electrons emitted in a heterogenous solid source, and depth distribution analysis in conversion electrons Mössbauer spectroscopy // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2001. – V. 174, No 3. – P. 351–360.

10. *Cazaux J.* A new analytical approach for the transport and the emission yield of secondary electrons from insulators // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2002. – V. 192, No 4. – P. 381–392.
11. *Fitting H.-J.* Six laws of low-energy electron scattering in solids // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. – 2004. – V. 136, No 3. – P. 265–272.
12. *Dragoun O., Spalek A., Kovalik A., Yakushev E.A., Rysavy M., Frana J., Brabec V., Novgorodov A.V., Liljequist D.* Scattering of 7.3 keV conversion electrons from a  $^{57}\text{Co}$  source covered gradually by gold absorber of various thickness // Nucl. Instrum. Meth. B. – 2002. – V. 194, No 2. – P. 112–122.
13. *Liljequist D., Ismail M.* Depth-selective  $^{57}\text{Fe}$  conversion-electron Mössbauer spectroscopy. I. Theory-improved accuracy, angular effects // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31, No 7. – P. 4131–4136.
14. *Liljequist D., Ismail M.* Depth-selective  $^{57}\text{Fe}$  conversion-electron Mössbauer spectroscopy. II. Experimental test – angular effects, accuracy // Phys. Rev. B. – 1985. – V. 31, No 7. – P. 4137–4142.

Поступила в редакцию  
10.04.12

---

**Дулов Евгений Николаевич** – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.  
E-mail: [fe57@rambler.ru](mailto:fe57@rambler.ru)

**Ачкеев Андрей Алексеевич** – инженер Казанского (Приволжского) федерального университета.  
E-mail: [fermion@list.ru](mailto:fermion@list.ru)

**Ивойлов Николай Григорьевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.  
E-mail: [ivoilov@rambler.ru](mailto:ivoilov@rambler.ru)

**Хрипунов Дмитрий Михайлович** – инженер кафедры физики твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.  
E-mail: [airnbrew@rambler.ru](mailto:airnbrew@rambler.ru)